

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/033538 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 3/20, C08L 101/00, C08K 3/00 (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012863
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 8 日 (08.10.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-297942
2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): fA. M株式会社 (fA. M INC.) [JP/JP]; 〒547-0001 大阪府 大阪市 平野区加美北5丁目3番32号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三山 重敏 (MIYAMA, Shigetoshi) [JP/JP]; 〒547-0001 大阪府 大阪市 平野区加美北5丁目3番32号 fA. M株式会社内 Osaka (JP). 岩元 幸二 (IWAMOTO, Koji) [JP/JP]; 〒547-0001 大阪府 大阪市 平野区加美北5丁目3番32号 fA. M株式会社内 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF RESIN COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 樹脂組成物の製造方法

(57) Abstract: The invention provides a process for the production of resin compositions which makes it possible to incorporate fine particles or additives that are liable to decompose at low temperature uniformly in a resin by kneading. The process comprises mixing a thermoplastic resin with an additive under preheating, transferring the resulting mixture to a kneading step while keeping the mixture in a heated state, kneading the mixture under heating, and molding the kneaded mixture by extrusion or the like to thereby obtain an objective resin composition. According to the process, the mixture kept in a heated state is transferred to a kneading step, whereby an additive even in a state of fine particles can be inhibited from agglomeration and uniformly incorporated in a resin by kneading. Further, the kneading temperature can be much lowered as compared with that of the prior art, which permits the kneading of additives that are liable to decompose at low temperature.

(57) 要約: 微粒子や低温で分解しやすい添加剤を樹脂中に均一に混練することが可能な樹脂組成物の製造方法を提供する。まず、熱可塑性樹脂と添加剤とを予備加熱して混合し、この混合物を加熱状態のままで混練工程に移行する。そして、前記混合物を加熱混練し、押出成形等により成形して目的の樹脂組成物を得る。本発明では、前記混合物が加熱状態のまま混練工程に移行することにより、微粒子状の添加剤も凝集しにくく、均一に混練することが可能である。また、混練時の加熱温度を従来よりはるかに低くできるため、低温で分解しやすい添加剤の混練も可能となる。



WO 2004/033538 A1

明 細 書

樹脂組成物の製造方法

技術分野

この発明は、樹脂組成物の製造方法に関する。

5

背景技術

従来、電線用被膜等の用途には、難燃性を有する樹脂である塩化ビニルが広く用いられていたが、近年は、環境問題への配慮から、それらの用途からハロゲンを含むポリマーが廃止される傾向がある。

- 10 前記のような用途において、塩化ビニルに代えてハロゲンを含まないポリマーを用いるための方法の一つとして、ポリオレフィン樹脂に水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤を混練する方法がある。しかし、無機難燃剤は、難燃性を高めるために大量に添加すると樹脂の機械的強度の低下等を招くため、難燃性と機械的強度との両立が
- 15 重要である。特に、無機難燃剤が樹脂中に均一に混練されないと、難燃性が十分に発揮されなかったり、機械的強度の低下を招いたりするおそれがある。

- 無機難燃剤として例えば前記水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等を使用する場合、可能な限り粒径が細かく均一なものを使用すれば
- 20 、樹脂組成物の機械的強度も低下し難く、また、比表面積が大きくなるために、より少ない添加量でも難燃性を発揮することができると考えられる。しかし、実際には、粉末は粒径が細くなるほど吸湿等により凝集を引き起こしやすいため、樹脂中に均一に混練することは難しく、やはり難燃性が発揮されなかったり機械的強度が低下したりするおそれが

ある。また、水酸化アルミニウムは、難燃剤としてはコストも低く、難燃性発揮等の性能も優れている物質であるが、比較的低い温度で分解してしまうため、特にポリプロピレン等の融点の高い樹脂中に混練するのは困難を伴う。

5

発明の開示

したがって、本発明の目的は、例えば、微粒子や低温で分解しやすい添加剤を樹脂中に均一に混練することが可能な樹脂組成物の製造方法を提供することである。

- 10 前記課題を解決するために、本発明の製造方法は、熱可塑性樹脂と添加剤とを加熱混練する混練工程を含む樹脂組成物の製造方法であって、前記混練工程に先立ち、前記熱可塑性樹脂と添加剤とを予備加熱して混合する予備工程をさらに含み、この予備工程で得られた混合物を前記予備工程終了時の温度を保って、または、前記予備工程終了時の温度より
- 15 も温度を下げた加熱状態で前記混練工程に移行し混練する製造方法である。

図面の簡単な説明

図1は、天然水酸化マグネシウムの粒度分布を示すグラフである。

- 20 図2は、図1の天然水酸化マグネシウムを粉碎した後の粒度分布を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施形態について説明する。

- 25 熱可塑性樹脂と添加剤との混練に先立ち両者を混合することは従来から行われていたが、加熱された混合物は取扱いが難しいため、混練工程

に移行する際は室温で押出機等に投入して混練していた。そのため、前記のように添加剤粒子の凝集が起こり均一な混練が困難な場合があった。また、凝集した添加剤粒子が熱伝導を阻害するため、混練する際に前記押出機等の加熱温度を樹脂の融点よりもかなり高くする必要があり、

5 そのため添加剤の熱分解を引き起こしてしまうおそれがあった。

しかし、本発明の製造方法は、前記混合物を加熱状態のままで前記混練工程に移行し混練するため、添加剤粒子の凝集を引き起こしにくい。この理由としては、前記混合物が加熱により脱水されているため吸湿による凝集がないこと等が考えられる。また、本発明の製造方法では、混練する際にあらかじめ前記混合物全体が加熱されているため、従来の方法と比較すると、混練する際の加熱がわずかで済む。そのため温度による添加剤の分解を引き起こしにくい。なお、上述の通り、前記混合物を前記混練工程に移行する際は、前記予備工程終了時の温度を保ったまま前記混練工程に移行しても良いが、適度に温度を下げた加熱状態で前記

10 混練工程に移行しても良い。例えば、高温で長時間放置すると分解してしまう添加剤を使用する場合は、添加剤が分解せず、しかも混練しやすい程度の温度に下げて前記混練工程に移行することが好ましい。具体的には、前記予備工程終了時の前記混合物の温度をX（℃）とし、前記混練工程移行時の前記混合物の温度をY（℃）とした場合に、下記式（I）

15 ）の条件を満たすことが好ましい。

$$0 \leq (X - Y) \leq 100 \quad (I)$$

（X－Y）の値は、より好ましくは50以下、特に好ましくは20以下である。

25 下である。

前記添加剤は、例えば、無機難燃剤を含むことが好ましい。

前記無機難燃剤においては、数平均粒子径 M_n と重量平均粒子径 M_w との比 M_n/M_w が0.2～1.0の範囲であることがより好ましく、 M_n/M_w が0.4～1.0の範囲であることが特に好ましい。また、粒子径0.70～15.0 μm の粒子の含有率が90.0%以上である
5 ことがより好ましく、粒子径1.0～10.0 μm の粒子の含有率が90.0%以上であることがさらに好ましく、粒子径1.0～10.0 μm の粒子の含有率が95.0%以上であることが特に好ましい。このように粒径のばらつきを少なく、さらに粒子を細かくすることにより、樹脂組成物の混練状態が均一となり、さらに難燃性が発揮されやすくなり
10 、機械的強度も低下しにくくなる。

また、前記無機難燃剤は、対向する二つのロータをそれぞれ同一方向または逆方向に回転させて生じた流体剪断力により粉碎した微細粒子であることがより好ましい。このような方法で粉碎することにより、粒径のばらつきが少ない微細粒子を得ることができる。このような方法を使用
15 できる機器としては、特に限定されないが、例えば、日機装株式会社の商品名トルネードミル250型および400型等がある。前記粉碎方法は、流体剪断力を利用した粉碎方法であり、粒子が機器本体とほとんど衝突することがないため、ジェットミル、回転ミル等を用いる従来の粉碎方法と比較して、粒径が細かく揃った粒子が得やすい。

前記無機難燃剤と前記熱可塑性樹脂との混合比は特に限定されないが、重量比で、前記無機難燃剤1に対し前記熱可塑性樹脂が例えば0.5～1000、好ましくは5～20の範囲である。また、前記無機難燃剤の種類も特に限定されず、任意であるが、例えば、金属水酸化物、金属炭酸塩、赤リンおよび膨張黒鉛からなる群から選択される少なくとも一
25 種類を含むことが好ましく、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、赤リンおよび膨張黒鉛からなる

- 群から選択される少なくとも一種類を含むことがより好ましい。なお、赤リンおよび膨張黒鉛は、単独で難燃剤として使用しても良いが、例えば、赤リンおよび膨張黒鉛の少なくとも一方を金属水酸化物および金属炭酸塩の少なくとも一方と併用しても良い。金属水酸化物や金属炭酸塩を単独で使
- 5 用した場合と比べ、赤リンおよび膨張黒鉛の少なくとも一方を併用すると、金属水酸化物や金属炭酸塩の使用量が低減可能であり樹脂組成物の物性がさらに向上する等の効果が得られるため好ましい。この場合、赤リンおよび膨張黒鉛の少なくとも一方の使用量は特に限定されないが、例えば前記熱可塑性樹脂に対し0.1～20重量%である。
- 10 例えば、水酸化マグネシウムと膨張黒鉛とを併用すると、膨張黒鉛を用いない場合と比較して水酸化マグネシウム使用量を80%程度に抑えることも可能であり、樹脂組成物の機械的強度等もさらに向上させることができる。

- 本発明の製造方法に使用する熱可塑性樹脂の融点は、例えば70～350℃、好ましくは80～270℃、より好ましくは100～200℃である。また、前記熱可塑性樹脂の種類は特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS）、ポリスチレン（PS）、ポリエステル、熱可塑性エラストマー（サーモプラスチックエラストマー、TPE）および熱可塑性ウレタン（サーモプラスチックウレタン、TPU）からなる群から選択される少なくとも一種類を含むことが好ましい。なお、ポリオレフィンは熱可塑性オレフィン（サーモプラスチックオレフィン、TPO）と呼ばれることがある。TPOはオレフィンの単独重合体でも共重合体でも良く、具体的には、例えば、
- 20 ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、およびPEとPPの共重合体等を用いることができる。
- 25

前記ポリオレフィン、ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）のうち少なくとも一方を含むことがより好ましく、前記ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ乳酸およびポリヒドロキシブチレート（PHB）からなる群から選択される少なくとも
5 も一種類を含むことがより好ましい。

なお、前記熱可塑性樹脂に生分解性が要求される場合は生分解性樹脂を使用することが好ましい。生分解性樹脂としては、例えばポリエステル系生分解性樹脂が好ましく、より好ましくはポリ乳酸系生分解性樹脂、特に好ましくはポリ乳酸およびポリヒドロキシブチレートである。

10 本発明の製造方法により製造される樹脂組成物は、例えば、前記無機難燃剤が水酸化マグネシウムを含むことが好ましく、その水酸化マグネシウムが前記のような粒径が微細で均一な粒子であることがより好ましい。また、その他の例として、前記無機難燃剤が水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムを含むことが好ましく、その水酸化アルミニウム
15 および水酸化マグネシウムのうち少なくとも一方が、前記のような粒径が微細で均一な粒子であることがより好ましい。さらにその他の例として、前記無機難燃剤が膨張黒鉛および水酸化マグネシウムを含むことが好ましい。これら樹脂組成物に含まれる熱可塑性樹脂の好ましい具体例は前記の通りであるが、例えばポリプロピレンを含むことが耐熱性および機械的強度等の観点から特に好ましい。
20

上記のような樹脂組成物は、本発明の製造方法以外で製造しても良いが、本発明の製造方法で製造すれば、熱分解しやすい水酸化アルミニウム粒子や凝集しやすい微粒子を樹脂中に均一に混練することが可能であり、高い難燃性および機械的強度を得ることができる。また、これら樹脂組成物の用途は特に限定されないが、例えば電線用被膜として使用する
25 ことが好ましく、この被膜を含む電線は、耐熱性、耐衝撃性、耐摩耗

性等が優れている。

本発明の製造方法により混練することのできる添加剤は無機難燃剤に限定されず、それ以外にも種々の添加剤を用いることが可能である。例えば、前記添加剤が、鉱石粉末、有機物質、植物組織由来粉末、炭素粉末、無機塩および顔料からなる群から選択される少なくとも一種類を含むことが好ましく、トルマリン粉碎物、酒石酸、ワサビ粉碎物、大豆かす粉碎物、唐辛子粉碎物、コショウ粉碎物、松茸粉碎物、椎茸粉碎物、木粉、紙粉碎物、茶殻粉碎物、コーヒークサ粉碎物、カーボンブラック、タルク、木炭粉碎物、竹炭粉碎物、カカオ豆殻粉碎物、有機顔料、無機顔料および炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも一種類を含むことがより好ましい。木粉、紙、茶殻等は加熱により炭化や燃焼を引き起こしてしまうため、樹脂中に混練することは難しいが、本発明の製造方法によれば、混練中の加熱を最小限に抑えることができるため、例えばポリプロピレン等の融点の高い樹脂中に混練することも可能になる。なお、木炭としては例えば備長炭が好ましい。

本発明の製造方法により製造される樹脂組成物およびそれを用いた樹脂製品は、従来は樹脂組成物中に含ませることが困難であった微粒子状の添加剤や熱に弱い添加剤をも含ませることができるため、添加剤の種類に応じて特有の様々な効果が得られる。例えば、添加剤として無機難燃剤を用いる場合に関しては前記の通りである。

別の一例として、廃木材等を粉碎して本発明の製造方法により樹脂中に混練することにより、廃木材を樹脂組成物用充填剤として有効利用し、機械的強度に優れた樹脂組成物を製造することができるため、廃木材の有効なりサイクルが可能となる。

さらに別の一例として、従来の方法では樹脂中への混練が難しかった茶殻粉碎物を混練することで、抗菌性や芳香性を有する樹脂組成物を製造すること等も可能である。さらに別の一例として、ワサビ粉碎物を混練することで、防カビ、抗菌、消臭、防虫、鮮度保持等の効果を有する

5 樹脂組成物の製造等も可能であり、このような樹脂組成物およびそれを用いた樹脂製品は、食品用、ペット用等に使用可能である。茶殻やワサビ粉碎物等は、細かい小片や微粒子からなるためそのままでは取扱いが面倒であるが、樹脂中に混練することにより利便性が大幅に向上する、保存性が向上する等の利点がある。これらを樹脂組成物中に含ませることは、本発明により可能となった。このように、そのままでは取扱いが

10 面倒でありしかも従来技術では樹脂組成物中に含ませることが困難であった物質を樹脂組成物中に含ませて利便性等を向上させることができるのが本発明の利点の一つである。

その他にも、本発明の樹脂組成物およびそれを用いた樹脂製品は、前

15 記の通り添加剤の種類に応じて特有の様々な効果が得られる。

本発明の製造方法は、具体的には、例えば以下のようにして実施することができる。しかし、本発明はこれに限定されない。

すなわち、まず、熱可塑性樹脂と添加剤とを予備加熱して混合する予

20 備工程を行なう。この予備工程に使用する機器は特に限定されないが、例えば、三井鉱山株式会社の商品名ヘンシェルミキサーという機器を用いて行なうことができる。

前記予備工程における加熱温度は特に限定されないが、前記添加剤が分解しにくく、しかも後の混練工程が行ないやすいという観点から、例

25 えば100～250℃、好ましくは120～230℃、より好ましくは140～200℃である。また、この温度は、前記の観点から、例えば

、前記熱可塑性樹脂の融点と等しいか、または融点よりも若干低い温度が好ましい。具体的には、前記予備工程における加熱温度をZ（℃）とし、前記熱可塑性樹脂の融点をT（℃）とした場合に、Zが下記式（II）の範囲であることが好ましい。

5

$$(T - 50) \leq Z \leq T \quad (II)$$

そして、より好ましくは $(T - 30) \leq Z \leq T$ であり、特に好ましくは $(T - 10) \leq Z \leq T$ である。

- 10 前記予備工程における加熱温度Z（℃）は、ポリオレフィンを用いる場合は、例えば50～220℃、好ましくは70～200℃、より好ましくは90～190℃であり、ポリプロピレンを用いる場合は、例えば80～200℃、好ましくは100～180℃、より好ましくは120～180℃であり、ポリエチレンを用いる場合は、例えば60～180℃、好ましくは80～160℃、より好ましくは100～160℃である。
- 15 攪拌速度も特に限定されないが、均一な混合を効率的に行い、混合物の温度むら等をなくすために、可能な範囲でなるべく高速であることが好ましい。前記攪拌速度は、前記ヘンシェルミキサーを用いる場合は、例えば400～1000rpmである。加熱混合時間も特に限定されず、熱可塑性樹脂および添加剤の種類等に応じて適宜設定すれば良いが、
- 20 むらなく加熱および混合する観点から、例えば2～60分、好ましくは4～45分、特に好ましくは5～30分である。熱可塑性樹脂は、添加剤との均一な混合が行ないやすいという理由により、パウダーを使用することが好ましいが、その他、ペレット等の形態で使用しても均一な
- 25 混合を行なうことが十分可能である。

次に、前記予備工程で得られた混合物をただちに、または適度に温度

を下げて混練工程に移行する。混練工程移行時の前記混合物の温度は特に限定されず、熱可塑性樹脂と添加剤の種類等により適宜設定すれば良いが、例えば30～200℃、好ましくは40～180℃、より好ましくは50～160℃である。混練工程移行時の前記混合物の好ましい温度は、前記添加剤の種類に応じて、例えば以下の通りである。すなわち、例えば、前記混合物が添加剤として無機難燃剤を含む場合は、50～150℃が好ましく、60～140℃がより好ましく、70～130℃が特に好ましい。水酸化マグネシウムを含む場合は50～150℃が好ましく、60～140℃がより好ましく、70～130℃が特に好ましい。水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムとを含む場合は50～130℃が好ましく、60～120℃がより好ましく、70～110℃が特に好ましい。植物組織由来粉末を含む場合は、30～100℃が好ましく、40～90℃がより好ましく、40～80℃が特に好ましい。木粉を含む場合は50～100℃が好ましく、50～90℃がより好ましく、50～80℃が特に好ましい。特に、木粉、茶殻粉碎物、ワサビ粉碎物等の植物組織由来粉末を混練する場合、前記植物組織由来粉末を高温で長時間放置しておくとも炭化や燃焼等を起こしてしまうため、適温まで冷却してから前記混練工程に移行することが好ましい。なお、上記混合物において、熱可塑性樹脂の好ましい具体例は前記の通りであり、例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレンのうち少なくとも一方を含むことがより好ましい。

そして、前記混合物を加熱混練し、押出成形等により成形して目的の樹脂組成物を得る。この時使用する機器は特に限定されないが、例えば、スクリー成形機、プランジャー成形機、シート成形機、異形押出機、インフレーション成形機、プレス成形機、カレンダー成形機等を適宜使用することができる。成形方法も特に限定されないが、例えば、スト

ランドカット法、ホットカット法、セミアンダーウォーターカット法、ウォーターカット法、シートカット法等を適宜使用することができる。なお、前記加熱混練の際、前記混合物中に、さらにその他の添加剤、例えば低分子量の滑剤等を添加しても良い。

- 5 前記加熱混練時の加熱温度は特に限定されないが、例えば80～350℃、好ましくは90～280℃、より好ましくは100～210℃である。この温度の好ましい範囲は熱可塑性樹脂と添加剤の種類等によっても異なるが、ポリプロピレンと水酸化マグネシウム、またはポリプロピレンと木粉の組み合わせの場合は、例えば160～300℃、好ましくは160～280℃、より好ましくは170～250℃である。本発明は、前記混合物があらかじめ予備加熱されていることにより、前記加熱混練時の加熱を最小限にすることができる。例えば、前記混合物全体があらかじめ熱可塑性樹脂の軟化温度より若干低い温度まで加熱され、熱可塑性樹脂と添加剤とが均一に混合された状態として前記加熱混練工程に移行することが好ましい。このような状態であれば、前記加熱混練工程において、スクリュウ押出機等の内部で若干加圧するのみで前記熱可塑性樹脂を熔融させ、前記混合物を混練状態に変化させることも可能である。前記混練状態に変化させた混合物をそのままスクリュウ押出機等から押出せば、成形が完了する。本発明では、このようにして、従来の混練方法よりもはるかに低温で、かつ攪拌をほとんど行わずに混練することもできる。
- 10
15
20

(実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。

25 (実施例1)

以下のような方法により、ポリプロピレン（PP）に木粉が混練され

た樹脂組成物を製造した。すなわち、まず、攪拌機を準備した。この攪拌機は、前記ヘンシェルミキサーの内面全面に波形形状の凹凸を形成してメッキ加工を施し、さらにプーリーを交換して回転数を通常の 1.7 倍に上げたものであり、通常のヘンシェルミキサーと同様の方法により
5 使用することができる。

次に、この攪拌機を 200℃に加熱した後、その内部に、乾燥木粉 51 kg (100 メッシュパス品、かさ密度約 0.23 g/cm³) および PP ペレット 49 kg (出光石油化学株式会社、商品名 PN640、かさ密度約 0.62 g/cm³) を投入し、攪拌を開始した。攪拌が進むとともに、溶融した PP ペレットがヘンシェルミキサー内面の前記凹凸と衝突し、メルトフィルム (PP の微少な薄膜) が形成されていった。
10 次第にメルトフィルムが形成され、PP メルトフィルムと木粉との均一な攪拌混合物が形成されたところで攪拌を止めた。このとき、前記攪拌混合物のかさ密度は 0.3~0.4 g/cm³、温度は 100~300℃の範囲であった。そして、この攪拌混合物をただちにクーリングミキサーに投入し、冷却した。冷却は、前記攪拌混合物を攪拌用羽根で攪拌しながら、クーリングミキサーのジャケットをチラ装置 (水冷装置) で冷却することにより行なった。

そして、前記攪拌混合物の温度が 100℃となったところで、あらかじめ 100℃に加熱したスクリー成形機 (ナカタニ機械社製、商品名 NVC-100) に投入し、ホットカット法により押出造粒して目的の樹脂組成物を製造した。この樹脂組成物は、木粉の含有率が 51 重量%である。なお、押出造粒の条件は、C1~C7=180、D=200、スクリー回転数 120 rpm、吐出量 170 kg/h に設定した。この樹脂組成物は、目視による表面観察により、ポリプロピレンと木粉と
25 が均一に混練されていることを確認した。

(実施例 2 ～ 16)

実施例 1 に記載の条件を種々変化させ、様々な木粉含有樹脂組成物を製造した。製造は、下記 (1) ～ (3) のうち少なくとも一つの条件を用いる他は実施例 1 と同様に行なった。

(1) 木粉含有率を 51 重量%に代えて 20 重量%、30 重量%または 40 重量%とする。

(2) PP に代えてポリエチレン (PE) またはリサイクルバンパー (RB) を用いる。

10 (3) スクリュー成形機に代えてプランジャー成形機を用いる。

これら実施例 2 ～ 16 の樹脂組成物は、実施例 1 と同様、樹脂と木粉とが均一に混練されていることを確認した。

上記実施例 1 ～ 16 の樹脂組成物について、引張強度 (MPa)、曲
15 げ強度 (MPa)、曲げ弾性率 (MPa) および Izod 衝撃値 (kJ / m²) を測定した。また、比較例 1 および 2 として、木粉を混合する前のポリプロピレン (ポリプロバージン) およびリサイクルバンパーについても同様の測定を行なった。引張強度、曲げ強度および曲げ弾性率の測定条件は、支点間距離 5 cm、チャート速度 5 cm / min、曲げ
20 速度 0.5 cm / min で行なった。下記表 1 にその結果を示す。各測定値は、それぞれ 3 回ずつ測定した値の平均値である。実施例番号の後に記載の PP、PE および RB は、それぞれポリプロピレン、ポリエチレンおよびリサイクルバンパーを使用したことを示し、その後に記載の数字は木粉の含有量 (重量%) を、さらにその後の s および p はそれぞれ
25 スクリュー成形機およびプランジャー成形機を用いて成形したことを示す。例えば、(PP, 51, s) は、木粉を全体の 51 重量%含むポリプロピ

レン組成物であり、スクリュウ成形機で成形したことを示す。

(表 1)

	実施例番号	引張強度	曲げ強度	曲げ弾性率	衝撃値
5	1 (PP, 51, s)	19.9	35.0	2710	4.2
	2 (PP, 51, p)	21.9	35.5	2623	3.9
	3 (PP, 40, p)	23.6	36.6	2459	4.2
	4 (PP, 30, p)	26.2	38.6	2116	5.0
	5 (PP, 20, p)	25.1	39.3	2073	4.8
10	比較例 1 (PPのみ)	28.9	35.5	1032	7.7
	6 (RB, 51, s)	11.1	23.6	2060	4.5
	7 (RB, 51, p)	14.3	24.1	2172	4.9
	8 (RB, 40, p)	16.0	25.5	2038	5.5
	9 (RB, 30, p)	16.5	26.0	1909	5.6
15	10 (RB, 20, p)	17.2	27.0	1870	6.2
	比較例 2 (RBのみ)	19.0	29.4	1218	33.6
	11 (PE, 51, s)	14.2	14.3	613	9.6
	12 (PE, 51, p)	13.4	13.8	497	14.0
	13 (PE, 40, s)	14.1	14.5	757	6.7
20	14 (PE, 30, s)	13.9	14.4	622	9.4
	15 (PE, 20, s)	15.2	13.3	444	13.5
	16 (PE, 20, p)	16.7	12.1	313	21.3

表 1 から分かる通り、PP または RB を用いた場合、木粉を 20 ～ 5
 25 1 重量% 混練しても、混練前とさほど変わらない引張強度および曲げ強
 度が得られた。さらに、曲げ弾性率については、混練前よりも大幅に向

上していた。すなわち、上記実施例 1 ～ 16 の樹脂組成物は、本発明の製造方法で製造したことにより、均一かつ密な組織状態が得られたため、機械的強度が高くなったと考えられる。また、スクリー成形機を用いてもプランジャー成形機を用いても同様に良好な結果が得られることが分かった。なお、前記ヘンシェルミキサーで加熱攪拌した混合物を室温まで冷却して成形機に投入し混練した場合、成形機を加熱してポリプロピレンを溶融させようとした際に木粉の炭化が起こり、混練が成功しなかった。

10 (実施例 17 ～ 20)

次に、ポリプロピレンおよび水酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物を製造した。すなわち、まず、水酸化マグネシウム（中国産天然水酸化マグネシウム、富士タルク工業株式会社より購入）を準備し、次に、これを前記トルネードミル 250 型を用いて粉碎し、微細水酸化マグネシウム粉末を作製した。粉碎は、前記トルネードミル 250 型の設定条件を、ローター径 250 mm、羽根数 6 枚、モーター容量 7.5 kW × 2、ローター回転数 7000 rpm に設定して行なった。

なお、前記水酸化マグネシウムの粉碎前および粉碎後の粒度分布を、日機装株式会社の商品名 Model 9320-X100 という機器を用いて測定した。図 1 に粉碎前の、図 2 に粉碎後の測定結果をそれぞれグラフで示す。併せて、前記各図に示す測定結果の概要を以下に数値で示す。

(図 1 の概要)

	要約データ	%データ (μm)
25	dv=0.1470	10% = 2.7312
	mv=14.644 (μm)	20% = 3.6616

mn=2.4874 (μm) 30%=4.7232
 ma=5.9918 (μm) 40%=6.1091
 cs=1.0014 (m^2) 50%=8.0731
 sd=11.669 (μm) 60%=11.157
 5 70%=16.002
 80%=22.816
 90%=34.510
 95%=47.675

10 ピークデータ

ピークナンバー	メジアン径	体積%	幅
1	25.879	33.180	29.242
2	5.1503	66.820	6.9837

15 計測条件 (前記Model 9320-X100の設定)

物質:

Transparency: Transp

Spherical Particles: No

Part. Refractive Index: 1.81

20 溶媒:

Fluid Refractive Index: 1.38

Run Time: 30

Loading Index: 0.8265

25 Laser Intensity:

1.0003 / 0.9992 / 0.9947

Laser Power Level:

1.0003 / 0.9995 / 0.9944

Range: 0.1220 - 704.00

5 R.Range: 1.1562 - 124.45

分布形式: 体積分布

ふるい: 下

任意粒径: 無

粒径区分: 標準

10

(図 2 の概要)

	要約データ	%データ (μm)
	dv=0.0988	10% = 1. 2470
	mv=3.3446 (μm)	20% = 1. 6222
15	mn=1.3208 (μm)	30% = 2. 0508
	ma=2.3755 (μm)	40% = 2. 4996
	cs=2.5258 (m^2)	50% = 2. 9455
	sd=1.8385 (μm)	60% = 3. 4204
		70% = 3. 9771
20		80% = 4. 7215
		90% = 5. 9647
		95% = 7. 2197

ピークデータ

25	ピークナンバー	メジアン径	体積%	幅
	1	2. 9455	100. 00	3. 6567

計測条件（前記Model 9320-X100の設定）

物質：

Transparency: Transp

5 Spherical Particles: No

Part. Refractive Index: 1.81

溶媒：

Fluid Refractive Index: 1.38

10 Run Time: 30

Loading Index: 0.7877

Laser Intensity:

1.0005 / 0.9995 / 0.9944

Laser Power Level:

15 1.0003 / 0.9995 / 0.9945

Range: 0.1220 - 704.00

R. Range: 0.5781 - 13.081

分布形式：体積分布

20 ふるい：下

任意粒径：無

粒径区分：標準

さらに、図1のグラフの粒度分布を下記表2に、図2のグラフの粒度
25 分布を下記表3にそれぞれ示す。

(表 2)

Ch.	粒径	累積	頻度	Ch.	粒径	累積	頻度	Ch.	粒径	累積	頻度	Ch.	粒径	累積	頻度
1	704.00	100.00	0.00	26	80.696	98.82	0.38	51	9.2499	54.43	2.77	76	1.0603	0.00	0.00
2	645.57	100.00	0.00	27	73.999	98.44	0.45	52	8.4822	51.66	2.91	77	0.9723	0.00	0.00
3	591.99	100.00	0.00	28	67.857	97.99	0.55	53	7.7782	48.75	3.04	78	0.8916	0.00	0.00
4	542.86	100.00	0.00	29	62.225	97.44	0.66	54	7.1326	45.71	3.15	79	0.8176	0.00	0.00
5	497.80	100.00	0.00	30	57.061	96.78	0.78	55	6.5406	42.56	3.25	80	0.7497	0.00	0.00
6	456.49	100.00	0.00	31	52.325	96.00	0.92	56	5.9978	39.31	3.33	81	0.6875	0.00	0.00
7	418.60	100.00	0.00	32	47.982	95.08	1.08	57	5.5000	35.98	3.39	82	0.6304	0.00	0.00
8	383.86	100.00	0.00	33	44.000	94.00	1.25	58	5.0435	32.59	3.42	83	0.5781	0.00	0.00
9	352.00	100.00	0.00	34	40.348	92.75	1.44	59	4.6249	29.17	3.43	84	0.5301	0.00	0.00
10	322.79	100.00	0.00	35	36.999	91.31	1.63	60	4.2411	25.74	3.41	85	0.4861	0.00	0.00
11	296.00	100.00	0.00	36	33.929	89.68	1.82	61	3.8891	22.33	3.35	86	0.4458	0.00	0.00
12	271.43	100.00	0.00	37	31.113	87.86	2.00	62	3.5663	18.98	3.20	87	0.4088	0.00	0.00
13	248.90	100.00	0.00	38	28.530	85.86	2.16	63	3.2703	15.78	2.96	88	0.3749	0.00	0.00
14	228.24	100.00	0.00	39	26.163	83.70	2.31	64	2.9989	12.82	2.64	89	0.3437	0.00	0.00
15	209.30	100.00	0.00	40	23.991	81.39	2.40	65	2.7500	10.18	2.27	90	0.3152	0.00	0.00
16	191.93	100.00	0.00	41	22.000	78.99	2.45	66	2.5218	7.91	1.90	91	0.2891	0.00	0.00
17	176.00	100.00	0.00	42	20.174	76.54	2.46	67	2.3125	6.01	1.54	92	0.2651	0.00	0.00
18	161.39	100.00	0.00	43	18.500	74.08	2.45	68	2.1205	4.47	1.22	93	0.2431	0.00	0.00
19	148.00	100.00	0.00	44	16.964	71.63	2.42	69	1.9445	3.25	0.96	94	0.2229	0.00	0.00
20	135.71	100.00	0.00	45	15.556	69.21	2.39	70	1.7832	2.29	0.74	95	0.2044	0.00	0.00
21	124.45	100.00	0.14	46	14.265	66.82	2.38	71	1.6352	1.55	0.57	96	0.1874	0.00	0.00
22	114.12	99.86	0.22	47	13.081	64.44	2.40	72	1.4994	0.98	0.43	97	0.1719	0.00	0.00
23	104.65	99.64	0.23	48	11.996	62.04	2.44	73	1.3750	0.55	0.34	98	0.1576	0.00	0.00
24	95.965	99.41	0.27	49	11.000	59.60	2.53	74	1.2609	0.21	0.21	99	0.1445	0.00	0.00
25	88.000	99.14	0.32	50	10.087	57.07	2.64	75	1.1562	0.00	0.00	100	0.1325	0.00	0.00

(表 3)

Ch.	粒徑	累積	頻度	Ch.	粒徑	累積	頻度	Ch.	粒徑	累積	頻度	Ch.	粒徑	累積	頻度
1	704.00	100.00	0.00	26	80.696	100.00	0.00	51	9.2499	98.40	0.87	76	1.0603	5.21	1.82
2	645.57	100.00	0.00	27	73.999	100.00	0.00	52	8.4822	97.53	1.18	77	0.9723	3.39	1.27
3	591.99	100.00	0.00	28	67.857	100.00	0.00	53	7.7782	96.35	1.57	78	0.8916	2.12	0.86
4	542.86	100.00	0.00	29	62.225	100.00	0.00	54	7.1326	94.78	2.02	79	0.8176	1.26	0.55
5	497.80	100.00	0.00	30	57.061	100.00	0.00	55	6.5406	92.76	2.56	80	0.7497	0.71	0.34
6	456.49	100.00	0.00	31	52.325	100.00	0.00	56	5.9978	90.20	3.13	81	0.6875	0.37	0.24
7	418.60	100.00	0.00	32	47.982	100.00	0.00	57	5.5000	87.07	3.75	82	0.6304	0.13	0.13
8	383.86	100.00	0.00	33	44.000	100.00	0.00	58	5.0435	83.32	4.36	83	0.5781	0.00	0.00
9	352.00	100.00	0.00	34	40.348	100.00	0.00	59	4.6249	78.96	4.94	84	0.5301	0.00	0.00
10	322.79	100.00	0.00	35	36.999	100.00	0.00	60	4.2411	74.02	5.42	85	0.4861	0.00	0.00
11	296.00	100.00	0.00	36	33.929	100.00	0.00	61	3.8891	68.60	5.76	86	0.4458	0.00	0.00
12	271.43	100.00	0.00	37	31.113	100.00	0.00	62	3.5663	62.84	5.89	87	0.4088	0.00	0.00
13	248.90	100.00	0.00	38	28.530	100.00	0.00	63	3.2703	56.95	5.80	88	0.3749	0.00	0.00
14	228.24	100.00	0.00	39	26.163	100.00	0.00	64	2.9989	51.15	5.55	89	0.3437	0.00	0.00
15	209.30	100.00	0.00	40	23.991	100.00	0.00	65	2.7500	45.60	5.12	90	0.3152	0.00	0.00
16	191.93	100.00	0.00	41	22.000	100.00	0.00	66	2.5218	40.48	4.70	91	0.2891	0.00	0.00
17	176.00	100.00	0.00	42	20.174	100.00	0.00	67	2.3125	35.78	4.26	92	0.2651	0.00	0.00
18	161.39	100.00	0.00	43	18.500	100.00	0.00	68	2.1205	31.52	3.94	93	0.2431	0.00	0.00
19	148.00	100.00	0.00	44	16.964	100.00	0.00	69	1.9445	27.58	3.71	94	0.2229	0.00	0.00
20	135.71	100.00	0.00	45	15.556	100.00	0.00	70	1.7832	23.87	3.55	95	0.2044	0.00	0.00
21	124.45	100.00	0.00	46	14.265	100.00	0.00	71	1.6352	20.32	3.47	96	0.1874	0.00	0.00
22	114.12	100.00	0.00	47	13.081	100.00	0.20	72	1.4994	16.85	3.34	97	0.1719	0.00	0.00
23	104.65	100.00	0.00	48	11.996	99.80	0.33	73	1.3750	13.51	3.15	98	0.1576	0.00	0.00
24	95.965	100.00	0.00	49	11.000	99.47	0.45	74	1.2609	10.36	2.82	99	0.1445	0.00	0.00
25	88.000	100.00	0.00	50	10.087	99.02	0.62	75	1.1562	7.54	2.33	100	0.1325	0.00	0.00

図 1、図 2、表 2 および表 3 から分かる通り、粉碎前は粒径が約 1 ～ 100 μm の広範囲に分散していたが、粉碎後は粒径 1.0 ～ 10.0 μm の範囲に 95.0 % 以上の粒子が集中しており、粒径が細かく揃った粉末が得られた。

5 そして、この微細水酸化マグネシウム粉末およびポリプロピレンペレットを用いて前記樹脂組成物を製造した。すなわち、木粉 51 重量%に代えて前記微細水酸化マグネシウム粉末 30 重量%、35 重量%または 40 重量%を混合することと、スクリー成形機投入直前の攪拌混合物温度を 80℃とすることと、スクリー成形機の加熱温度を 170℃と
10 すること以外は実施例 1 と同様にして樹脂組成物を作製した。前記微細水酸化マグネシウム粉末含有量が 30 重量%、35 重量%および 40 重量%のものをそれぞれ実施例 17、18 および 19 とする。さらに、前記微細水酸化マグネシウム粉末に代えて市販の難燃剤用水酸化マグネシウム粉末（協和化学株式会社、商品名キスマ 5A）を 40 重量%混合する
15 以外は実施例 17 ～ 19 と同様にして樹脂組成物を製造した。これを実施例 20 とする。これら実施例 17 ～ 20 の樹脂組成物は、実施例 1 と同様、ポリプロピレンと水酸化マグネシウムとが均一に混練されていることを確認した。

20 上記実施例 17 ～ 20 の樹脂組成物について、密度 (g/cm^3)、メルトインデックス (MI、 $\text{g}/10\text{min}$)、引張強度 (MPa)、曲げ強度 (MPa)、曲げ弾性率 (MPa)、Izod 衝撃値 (kJ/m^2) および難燃性（酸素指数、mm）を測定した。引張強度、曲げ強度および曲げ弾性率の測定条件は、支点間距離 5 cm、チャート速度 5
25 cm/min 、曲げ速度 0.5 cm/min で行なった。また、難燃性測定は、UL 94 水平燃焼試験法を用い、MST 0210-03 射出成

形法により成形した試験片を使用して、 $V = \text{mm}/\text{min}$ で行なった。
下記表 4 にその結果を示す。各測定値は、それぞれ 3 回ずつ測定した値の平均値である。

5 (表 4)

実施例番号		1 7	1 8	1 9	2 0
密度		1 . 2 1	1 . 2 2	1 . 2 4	1 . 2 5
M I		1 1 . 8	1 1 . 1	9 . 6	1 0
引張強度		2 2	2 3	2 3	2 1
10 曲げ強度		3 6	3 9	3 9	3 5
曲げ弾性率		2 2 8 5	2 5 5 5	2 4 5 6	2 2 1 0
I z o d 衝撃値		2 3 . 3	2 2 . 2	2 0 . 1	1 4 . 7
難燃性		2 0 . 0	2 3 . 0	2 3 . 0	2 3 . 5

- 15 表 4 から分かる通り、実施例 1 7 ~ 2 0 の樹脂組成物は、いずれも高い難燃性および機械的強度を備えていた。特に、実施例 1 7 ~ 1 9 は、I z o d 衝撃値が 2 0 . 1 ~ 2 3 . 3 と衝撃に強く、さらに、実施例 1 7 より、難燃剤添加量を 3 0 重量%まで減らしても高い難燃性が得られることが分かった。これらは、市販の難燃剤用水酸化マグネシウムより
- 20 もさらに粒径が細かく均一な粉末を用いたことによる効果である。すなわち、本発明の製造方法を用いることにより、難燃剤の微細粉末を樹脂中に均一に混練し、難燃性と機械的強度との両立を実現することができた。さらに、難燃剤添加量を減らすことによるコスト節減の効果も得られる。なお、前記ヘンシェルミキサーで加熱攪拌した混合物を室温まで
- 25 冷却して成形機に投入し混練した場合、本実施例のような均一な混練は困難であった。特に前記微細水酸化マグネシウムを含む混合物では、微

細粉末の凝集が起こり、均一な混練ができなかった。

(実施例 2 1 および 2 2)

次に、ポリプロピレン、水酸化マグネシウム粉末および水酸化アルミニウム粉末を用いて樹脂組成物を製造した。すなわち、前記微細水酸化マグネシウム粉末に代えて、前記天然水酸化マグネシウム粉末および水酸化アルミニウム粉末（昭和電工株式会社、商品名ハイジライト）をそれぞれ 3 0 重量%および 1 0 重量%混合する以外は実施例 1 7 ~ 2 0 と同様にして樹脂組成物を製造した。これを実施例 2 1 とする。さらに、
 10 前記天然水酸化マグネシウム粉末および前記水酸化アルミニウム粉末の混合量をそれぞれ 2 0 重量%ずつとする以外は実施例 2 1 と同様にして樹脂組成物を製造した。これを実施例 2 2 とする。これら実施例 2 1 および 2 2 の樹脂組成物は、実施例 1 と同様、ポリプロピレン、水酸化マグネシウムおよび水酸化アルミニウムが均一に混練されていることを確認した。また、これら実施例 2 1 および 2 2 について、実施例 1 7 ~ 2
 15 0 と同様にして各物性値を測定した。表 5 にその結果を示す。

(表 5)

実施例番号		2 1	2 2
20	密度	1 . 2	1 . 2
	M I	1 0 . 6	1 0 . 4
	引張強度	2 0 . 1	1 9 . 5
	曲げ強度	3 5 . 5	3 4 . 2
	曲げ弾性率	2 1 8 9 . 0	2 3 3 3 . 0
25	I z o d 衝撃値	1 5 . 0	1 5 . 5
	難燃性	2 3 . 0	2 0 . 5

表 5 から分かる通り、実施例 2 1 および 2 2 の樹脂組成物は、実用に
適する高い難燃性および機械的強度を有していた。すなわち、本発明の
製造方法を用いることにより、熱分解しやすい水酸化アルミニウムを融
5 点の高いポリプロピレン中に均一に混練し、高い難燃性および機械的強
度を発揮することができた。なお、前記ヘンシェルミキサーで加熱攪拌
した混合物を室温まで冷却して成形機に投入し混練した場合、成形機を
加熱してポリプロピレンを溶融させようとした際に水酸化アルミニウム
の分解が起こり、混練が成功しなかった。

10

産業上の利用の可能性

以上説明した通り、本発明の製造方法によれば、微粒子や低温で分解
しやすい添加剤を樹脂中に均一に混練することが可能である。本発明の
製造方法によれば、熱分解しやすい水酸化アルミニウム粒子や凝集しや
15 すい微細水酸化マグネシウム粒子等の無機難燃剤を樹脂中に均一に混練
し、高い難燃性および機械的強度を得ることができる。このような樹脂
組成物は、様々な用途に使用することができるが、例えば電線用被膜と
して好適であり、この被膜を含む電線は耐熱性、耐衝撃性、耐摩耗性等
に優れ柔軟性がある。さらに、本発明の製造方法により混練することの
20 できる添加剤は無機難燃剤に限定されず、それ以外にも種々の添加剤を
用いることが可能である。例えば、廃木材等を粉碎して本発明の製造方
法により樹脂中に混練することにより、廃木材を樹脂組成物用充填剤と
して有効利用し、機械的強度に優れた樹脂組成物を製造することができ
るため、廃木材の有効なりサイクルが可能となる。また、従来の方法で
25 は樹脂中への混練が難しかったワサビや茶殻の粉碎物を混練することで
、抗菌性や芳香性を有する樹脂組成物を製造すること等も可能である。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂と添加剤とを加熱混練する混練工程を含む樹脂組成物の製造方法であって、前記混練工程に先立ち、前記熱可塑性樹脂と
5 添加剤とを予備加熱して混合する予備工程をさらに含み、この予備工程で得られた混合物を前記予備工程終了時の温度を保って前記混練工程に移行し混練する製造方法。

2. 熱可塑性樹脂と添加剤とを加熱混練する混練工程を含む樹脂組成物の製造方法であって、前記混練工程に先立ち、前記熱可塑性樹脂と
10 添加剤とを予備加熱して混合する予備工程をさらに含み、この予備工程で得られた混合物を前記予備工程終了時の温度よりも温度を下げた加熱状態で前記混練工程に移行し混練する製造方法。

3. 前記予備工程終了時の前記混合物の温度をX（℃）とし、前記混練工程移行時の前記混合物の温度をY（℃）とした場合に、下記式（
15 I）の条件を満たす請求の範囲1または2に記載の製造方法。

$$0 \leq (X - Y) \leq 100 \quad (I)$$

4. 前記予備工程における加熱温度が100～250℃の範囲である
20 請求の範囲1または2に記載の製造方法。

5. 前記混練工程移行時の前記混合物の温度が30～200℃の範囲である請求の範囲1または2に記載の製造方法。

6. 前記混練工程における温度が80～350℃の範囲である請求の範囲1または2に記載の製造方法。

25 7. 前記添加剤が、無機難燃剤を含む請求の範囲1または2に記載の製造方法。

8. 前記無機難燃剤において、数平均粒子径 M_n と重量平均粒子径 M_w との比 M_n/M_w が $0.2 \sim 1.0$ の範囲である請求の範囲7に記載の製造方法。

9. 前記無機難燃剤において、粒子径 $0.70 \sim 15.0 \mu m$ の粒子の含有率が 90.0% 以上である請求の範囲7に記載の製造方法。

10. 前記無機難燃剤が、対向する二つのロータをそれぞれ同一方向または逆方向に回転させて生じた流体剪断力により粉碎した微細粒子である請求の範囲7に記載の製造方法。

11. 前記無機難燃剤と前記熱可塑性樹脂との混合比が、重量比で、前記無機難燃剤1に対し前記熱可塑性樹脂 $0.5 \sim 1000$ の範囲である請求の範囲7に記載の製造方法。

12. 前記無機難燃剤と前記熱可塑性樹脂との混合比が、重量比で、前記無機難燃剤1に対し前記熱可塑性樹脂 $5 \sim 20$ の範囲である請求の範囲7に記載の製造方法。

13. 前記無機難燃剤が、金属水酸化物、金属炭酸塩、赤リンおよび膨張黒鉛からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求の範囲7に記載の製造方法。

14. 前記無機難燃剤が、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、赤リンおよび膨張黒鉛からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求の範囲7に記載の製造方法。

15. 前記熱可塑性樹脂の融点が、 $70 \sim 350^\circ C$ である請求の範囲1または2に記載の製造方法。

16. 前記予備工程における加熱温度を $Z (^\circ C)$ とし、前記熱可塑性樹脂の融点を $T (^\circ C)$ とした場合に、 Z が下記式(II)の範囲である請求の範囲1または2に記載の製造方法。

$$(T - 50) \leq Z \leq T \quad (II)$$

17. 前記添加剤が、鉍石粉末、有機物質、植物組織由来粉末、炭
5 素粉末、無機塩および顔料からなる群から選択される少なくとも一種類
を含む請求の範囲1または2に記載の製造方法。

18. 前記添加剤が、トルマリン粉碎物、酒石酸、ワサビ粉碎物、
大豆かす粉碎物、唐辛子粉碎物、コショウ粉碎物、松茸粉碎物、椎茸粉
10 砕物、木粉、紙粉碎物、茶殻粉碎物、コーヒーかす粉碎物、カーボンブ
ラック、タルク、木炭粉碎物、竹炭粉碎物、カカオ豆殻粉碎物、有機顔
料、無機顔料および炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくと
も一種類を含む請求の範囲1または2に記載の製造方法。

19. 前記添加剤が無機難燃剤を含み、前記混合物の前記混練工程
移行時の温度が50～150℃の範囲である請求の範囲1または2に記
15 載の製造方法。

20. 前記添加剤が水酸化マグネシウムを含み、前記混合物の前記
混練工程移行時の温度が50～150℃の範囲である請求の範囲1また
は2に記載の製造方法。

21. 前記添加剤が水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムを含
20 み、前記混合物の前記混練工程移行時の温度が50～130℃の範囲で
ある請求の範囲1または2に記載の製造方法。

22. 前記添加剤が植物組織由来粉末を含み、前記混合物の前記混
練工程移行時の温度が30～100℃の範囲である請求の範囲1または
2に記載の製造方法。

23. 前記添加剤が木粉を含み、前記混合物の前記混練工程移行時
25 の温度が50～100℃の範囲である請求の範囲1または2に記載の製

造方法。

24. 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS）、ポリスチレン（PS）、ポリエステル、熱可塑性
5 エラストマー（サーモプラスチックエラストマー、TPE）および熱可塑性ウレタン（サーモプラスチックウレタン、TPU）からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求の範囲1または2に記載の製造方法。

25. 前記ポリオレフィンが、ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）のうち少なくとも一方を含み、前記ポリエステルが、
10 ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ乳酸およびポリヒドロキシブチレート（PHB）からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求の範囲24に記載の製造方法。

26. 前記熱可塑性樹脂がポリオレフィンであり、前記予備工程に
15 おける加熱温度が50～220℃の範囲である請求の範囲1または2に記載の製造方法。

27. 前記熱可塑性樹脂がポリプロピレンであり、前記予備工程における加熱温度が80～200℃の範囲である請求の範囲1または2に記載の製造方法。

20 28. 前記熱可塑性樹脂がポリエチレンであり、前記予備工程における加熱温度が60～180℃の範囲である請求の範囲1または2に記載の製造方法。

29. 請求の範囲1または2に記載の製造方法により製造される樹脂組成物。

25 30. 請求の範囲29に記載の樹脂組成物を用いた樹脂製品。

31. 請求の範囲7に記載の製造方法により製造される樹脂組成物

。

32. 前記無機難燃剤が水酸化マグネシウムを含む、請求の範囲31に記載の樹脂組成物。

33. 前記無機難燃剤が水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウムを含む、請求の範囲31に記載の樹脂組成物。

34. 前記無機難燃剤が膨張黒鉛および水酸化マグネシウムを含む、請求の範囲31に記載の樹脂組成物。

35. 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（AS）、ポリスチレン（PS）、ポリエステル、熱可塑性エラストマー（サーモプラスチックエラストマー、TPE）および熱可塑性ウレタン（サーモプラスチックウレタン、TPU）からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求の範囲31に記載の樹脂組成物。

。

36. 前記ポリオレフィンが、ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）のうち少なくとも一方を含み、前記ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ乳酸およびポリヒドロキシブチレート（PHB）からなる群から選択される少なくとも一種類を含む請求の範囲35に記載の樹脂組成物。

37. 電線用被膜として使用する請求の範囲31に記載の樹脂組成物。

38. 請求の範囲37に記載の樹脂組成物により形成された被膜を含む電線。

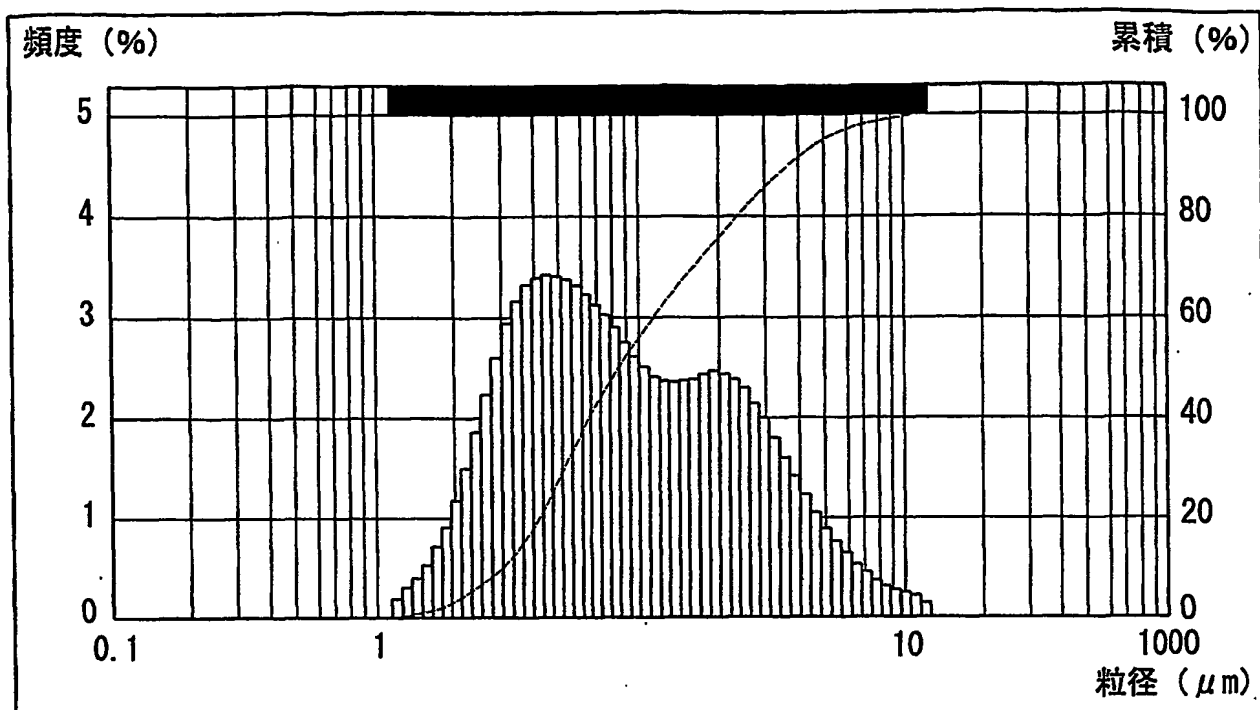


FIG. 1

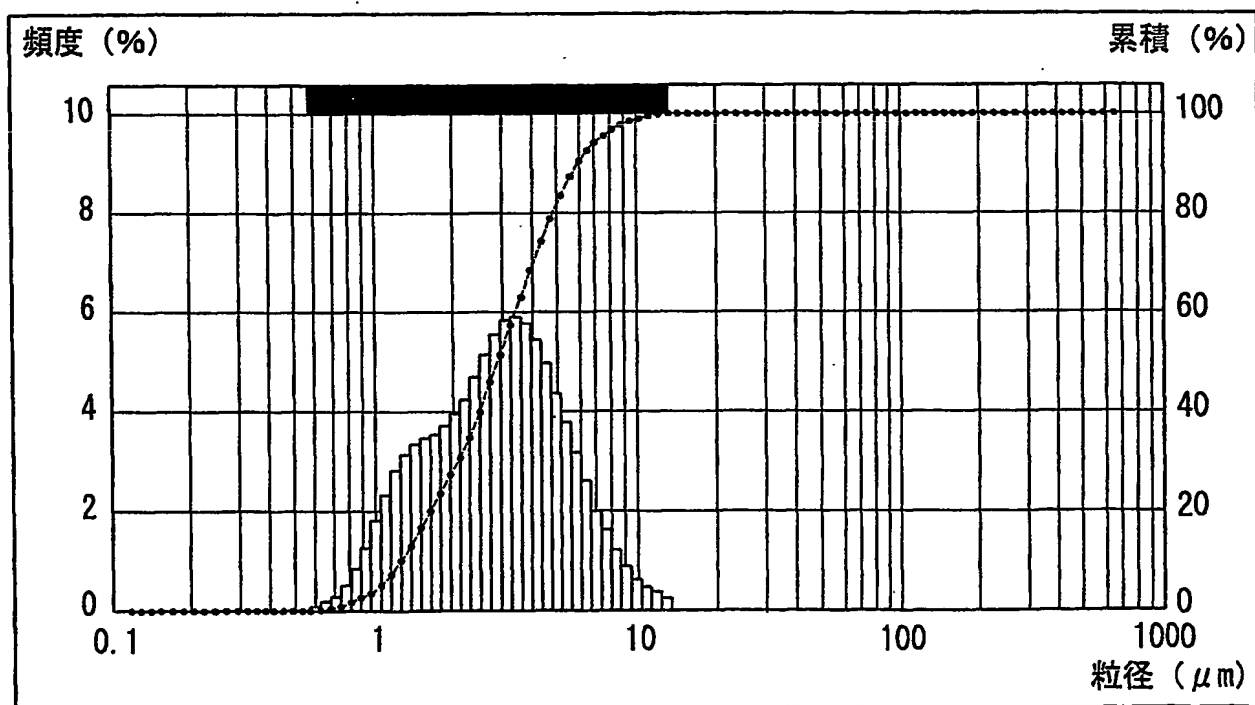


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J3/20, C08L101/00, C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J3/00-3/28, C08L1/00-101/16, B29B7/00-7/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/25333 A (BAYER AG.), 12 April, 2001 (12.04.01), Claims; pages 22 to 24; Fig. 1	1-3, 7-12, 14, 15, 17, 18, 24, 25, 29-36 37, 38
Y	& JP 2003-511506 A & EP 1222231 A & DE 19947630 A & AU 200072890 A & BR 200014472 A & KR 2002039360 A & CN 1391597 A & TW 514656 A & MX 2002003396 A	
X	JP 11-172009 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claims; Par. Nos. [0094], [0133], [0147]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1-6, 15-17, 29-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 January, 2004 (20.01.04)

Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-189222 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 04 August, 1988 (04.08.88), Claims; page 3, upper right column, line 17 to lower right column, line 10; example 1 (Family: none)	1-6, 15, 17, 18, 24-31, 35, 36 37, 38
Y		
X	JP 63-133501 A (Nippon Mektron, Ltd.), 06 June, 1988 (06.06.88), Claims; example 1 (Family: none)	1-6, 15-18, 24-31, 35, 36 37, 38
Y		
X	JP 53-128068 A (Dynamit Nobel AG.), 08 November, 1978 (08.11.78), Claims; page 5, upper left column; page 6, upper left column; Figs. 1, 2	1-3, 15, 16, 24, 25, 29-31, 35, 36 37, 38
Y	& DE 2706755 A & FR 2380857 A & GB 1584891 A & CH 625115 A & CA 1114122 A & US 4616989 A & IT 1155826 B	
X	JP 50-144738 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 20 November, 1975 (20.11.75), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-4, 15-18, 24, 25, 29-31, 35, 36 37, 38
Y		
X	JP 49-4298 B (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 January, 1974 (31.01.74), Claims (Family: none)	1-3, 7-32, 35, 36 37, 38
Y		
Y	JP 2002-256118 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims (Family: none)	37, 38
Y		
Y	JP 2002-128969 A (Karupu Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 May, 2002 (09.05.02), Claims (Family: none)	37, 38
Y		
Y	JP 2001-307551 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 02 November, 2001 (02.11.01), Claims (Family: none)	37, 38
Y		
A	JP 11-35697 A (Kabushiki Kaisha Nippon Mizushori Giken), 09 February, 1999 (09.02.99), Claims (Family: none)	1-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-62230 A (Sanwa Kako Kabushiki Kaisha), 02 March, 1990 (02.03.90), Claims (Family: none)	1-38

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08J3/20, C08L101/00, C08K3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08J3/00-3/28, C08L1/00-101/16, B29B7/00-7/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/25333 A (BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT) 2001. 04. 12 特許請求の範囲, 第22-24頁及びFig. 1&JP 2003-511506 A&EP 122223 1 A&DE 19947630 A&AU 200072890 A&BR 200014472 A&KR 200203936 0 A&CN 1391597 A&TW 514656 A&MX 2002003396 A	1-3, 7-12, 14, 15, 17, 18, 24, 25, 29-36 37, 38
Y		
X	JP 11-172009 A (旭化成工業株式会社) 1999. 06. 29 特許請求の範囲, [0094], [0133], [0147] 及び図1, 2 (ファミリーなし)	1-6, 15-17, 29 -31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 01. 2004

国際調査報告の発送日

03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-189222 A(昭和電工株式会社)1988. 08. 04 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第17行~右下欄第10行及び実施例1(ファミリーなし)	1-6, 15, 17, 18, 24-31, 35, 36
Y		37, 38
X	JP 63-133501 A(日本メクトロン株式会社)1988. 06. 06 特許請求の範囲及び実施例1(ファミリーなし)	1-6, 15-18, 24-31, 35, 36
Y		37, 38
X	JP 53-128068 A(ダイナミート・ノーベル・アクチエンゲゼルシヤ フト)1978. 11. 08 特許請求の範囲, 第5頁左上欄, 第6頁左上欄及び第1, 2図&DE 270675 5 A&FR 2380857 A&GB 1584891 A&CH 625115 A&CA 1114122 A&US 46 16989 A&IT 1155826 B	1-3, 15, 16, 2 4, 25, 29-31, 3 5, 36
Y		37, 38
X	JP 50-144738 A(住友ベークライト株式会社)1975. 11. 20 特許請求の範囲及び第1図(ファミリーなし)	1-4, 15-18, 24, 25, 29-31, 35, 36
Y		37, 38
X	JP 49-4298 B(積水化学工業株式会社)1974. 01. 31 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-3, 7-32, 35, 36
Y		37, 38
Y	JP 2002-256118 A(旭電化工業株式会社)2002. 09. 11 特許請求の範囲(ファミリーなし)	37, 38
Y	JP 2002-128969 A(カルプ工業株式会社)2002. 05. 09 特許請求の範囲(ファミリーなし)	37, 38
Y	JP 2001-307551 A(出光石油化学株式会社)2001. 11. 02 特許請求の範囲(ファミリーなし)	37, 38
A	JP 11-35697 A(株式会社日本水処理技研)1999. 02. 09 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-38
A	JP 2-62230 A(三和化工株式会社)1990. 03. 02 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-38